

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Off nl gungsschrift  
10 DE 195 43 133 A 1

51 Int. Cl.®:  
B 05 D 5/00  
B 05 D 3/14  
C 08 F 30/08

21 Aktenzeichen: 195 43 133.2  
22 Anmeldetag: 18. 11. 95  
23 Offenlegungstag: 22. 5. 97

DE 195 43 133 A 1

11 Anmelder:

Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der  
angewandten Forschung e.V., 80638 München, DE

17 Erfinder:

Vissing, Klaus-Dieter, 28755 Bremen, DE; Rutke,  
Ilona, 27442 Gnarrenburg, DE

56 Entgegenhaltungen:

US 53 55 832  
Derwent-Referat, Nr.94-054168/07 zu JP 06010132 A2;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

24 Verfahren zur Erzeugung stark hydrophober Polymerschichten

DE 195 43 133 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 97 702 021/312

5/24

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung dünner stark hydrophober Polymerschichten mittels Plasmapolymrisation dazu geeigneter Monomere unter Ausbildung dreidimensionaler Netzwerkstrukturen.

Viele sind für technische Prozesse und Gegenstände hydrophobe Oberflächen erforderlich. Der Grund hierfür kann die wasserabweisende Wirkung bei z. B. Textilien, Papieren, korrosionsempfindlichen Metallen, Sichtfenstern oder Dichtungsmaterialien sein. Aber es kann auch das Erfordernis nach einer Antihafung von z. B. Lebensmitteln, Farben, Tinten und Klebstoffen sein. Daraus ergeben sich zusätzliche Anforderungen an die Beschichtung. Sie muß z. B. selbst gut haften, so weit wie möglich mechanisch stabil sein, optisch transparent, flexibel und dicht.

Die Plasmapolymrisation als ein Niederdruckbeschichtungsverfahren eignet sich um sowohl zweidimensionale bahnförmige, als auch dreidimensionale Bauteile mit in vielen Fällen ausreichender Homogenität zu beschichten. Es ist auch bekannt, daß sich mit diesem Verfahren im Prinzip stark hydrophobe Schichten herstellen lassen. Die dazu verwendeten Gase sind Fluorkohlenwasserstoffe (z. B. Octafluorocyclobutan) oder Syloxane (z. B. Hexamethyldisiloxan) wie in der Offenlegungsschrift DE-OS 39 21 652 A1 beschrieben. Beide Stoffgruppen weisen entscheidende Nachteile auf. Aus den Fluorkohlenwasserstoffen lassen sich zwar im Vergleich zu den Siloxanen mechanisch stabile tetronähnliche Schichten herstellen, jedoch ist die Verwendung aus Gründen der Umweltschonung zu vermeiden und die Beschaffung solcher Gase aus den gleichen Gründen auf Dauer nicht sicherzustellen. Für die Bereiche Medizin- und Lebensmitteltechnik sind diese Stoffe grundsätzlich auszuschließen. Die aus Siloxanen hergestellten Schichten sind zwar hydrophob, aber weder dicht noch mechanisch stabil. Sie sind außerdem noch weiteren chemischen Reaktionen zugänglich. Erst beim Übergang zu Schichten, die z. B. dem Dimethylsiloxan ähnlich sind, werden stabile Schichten erzeugt, die jedoch nicht stark hydrophob sind.

Eine weitere Lösung besteht darin, Silikonöle gleicher oder unterschiedlicher Kettenlänge auf die zu beschichtende Oberfläche aufzubringen (unvernetzt: Wasserrandwinkel max.  $110^\circ$ ) und diese Öle anschließend mit einem sauerstoffhaltigen Plasma zu vernetzen. Hiermit lassen sich leicht vernetzte Schichten mit Wasserrandwinkeln von  $90^\circ$  herstellen (DE-OS 40 19 539).

Die Trennung von Silikonen beruht im wesentlichen darauf, daß an das Silizium Gruppen gebunden sind, wie z. B. Methyl, welches nur eine sehr geringe Affinität zu Wasser aufweist. Diese Gruppen müssen zudem so ausgerichtet sein, daß sie zur Oberfläche zeigen.

Damit sind Dünnschichtverfahren bekannt, die in der Lage sind, hydrophobe Oberflächen herzustellen, die jedoch in ihrer Wirkung (Wasserrandwinkel  $\leq 110^\circ$ ) nicht besser sind, als konventionell na chemisch aufgetragene Schichten (vgl. Silicontrennpapier). In beiden Fällen reichen die Oberflächenspannungen nicht aus um z. B. Materialien mit besonders hohem Spreitungsvermögen wie Öle und Tenside, hinsichtlich abzuweisen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Erzeugung stark vernetzter, flexibler, chemisch stabilisierter stark hydrophober Schichten (Wasserrandwinkel  $> 120^\circ$ ) anzugeben, wobei die eingesetzten Materialien umweltverträglich sein sollten.

Die Aufgabe wird durch ein V. rfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Bevorzugte Ausführungsformen dieses Verfahrens sind Gegenstand der Unteransprüche.

Bei dem Verfahren wird ein Monomer eingesetzt, das mindestens eine Gruppe mit einer geringen Affinität zu Sauerstoff aufweist und das sich zweitens unter weitgehendem Strukturhalt plasmapolymrisieren läßt und der Prozeß weiterhin so geführt wird, daß der Energieeintrag in das Plasma den Reaktionsweg der Fragmentpolymerisation deutlich benachteiligt. Beispiele für Monomere, die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Anwendung kommen, sind Vinylmethylsilan und Vinyltrimethoxysilan. Hier ist das Silicium von drei großen Methylgruppen, die eine geringe Affinität zu Sauerstoff aufweisen und von einer Vinylgruppe, die ausgesprochen reaktiv ist, umgeben. Dadurch lassen sich diese Substanzen unter weitgehendem Strukturhalt plasmapolymrisieren, da die Vinylgruppe in der Plasmazone sehr schnell reagiert und die Methylgruppen, die für den hydrophoben Charakter verantwortlich sind, weitgehend erhalten bleiben. Dieses Vorgehen führt zur Vernetzung der Schicht über die sich öffnende Vinylgruppe unter Beibehaltung der Methylgruppen. Die Vernetzung sorgt für die mechanische Stabilität der Schichten, ebenso wie für die chemische Stabilisierung. Der Erhalt der Methylgruppen sorgt für den stark hydrophoben Charakter. Insbesondere der Erhalt von drei Methylgruppen, die das Siliciumatom räumlich umgeben, führt dazu, daß immer solche Gruppen zur Beschichtungs Oberfläche weisen. Damit stellt sich eine wohldefinierte Oberfläche ein, obwohl die plasmapolymrisierte Beschichtung von Natur aus amorph ist. Die Stärke des hydrophoben Charakters läßt sich durch die Veränderung des Energieeintrages variieren.

Für bestimmte Ausgestaltungen des erfindungsgemäßen Verfahrens ist es vorteilhaft, zusätzlich ein nicht polymerisierbares Gas als Hilfs- oder Trägergas zuzusetzen, beispielsweise um die Homogenität des Plasmas zu verbessern und um den Druck in der Gasphase zu erhöhen.

Durch die Veränderung der Abscheideparameter läßt sich zudem noch der hydrophobe Charakter der Schicht in seiner Stärke steuern dadurch, daß sich durch die Erhöhung des Energieeintrages der Fragmentierungsgrad erhöhen läßt und somit der Anteil der Gruppen mit geringer Affinität zu Wasser gesenkt wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedene Schichten sind, ebenso wie andere Plasmapolymrisierte, flexibel, transparent und dicht. Außerdem lassen sie sich gut haftend auftragen. Die Schichtdicke liegt im Bereich 1 nm bis 10 µm. Als besonders vorteilhaft haben sich Schichtdicken von 50 nm bis 500 nm erwiesen.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise unter den Bedingungen eines Niedertemperatur-Plasmas durchgeführt, das die Steuerung der Polymerisationsbedingungen in besonders guter Weise ermöglicht. Das Niedertemperatur-Plasma kann durch verschiedene Formen der elektrischen Entladung erzeugt werden:

1. Gleichspannungs- und Niederfrequenz-Glimmentladung,
2. Hochfrequenz-Glimmentladung,
3. Mikrowellenentladung/ECR-Plasmen,
4. Corona-Entladung,
5. Unselbständige Glimmentladung.

Besonders bevorzugt ist die Erzeugung eines Nieder-

temperatur-Plasma durch Mikrowellenentladung, wobei der Druck im Bereich von  $10^{-2}$  bis 10 mbar, vorzugsweise von  $10^{-2}$  bis 1 mbar liegen sollte.

Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Ausführungsbeispiels und der Fig. 1 und 2 näher erläutert.

#### Beispiel 1

Zur Beschichtung wurde ein Gasfluß von 35 sccm VTMS und ein Gasfluß von 50 sccm Argon (Ar) bei einem konstanten Druck von 0,25 mbar verwendet. Die Verfahrensdauer betrug 45 sec bei einer Leistung von 400 W. Beide Abbildungen (Fig. 2) wurden mit einer solchen Schicht erstellt. Die statischen Kontaktwinkel wurden mit zwei Flüssigkeiten (Wasser und Glycerin) bestimmt. Sie betrugen: für Wasser  $139^\circ$  und für Glycerin  $134^\circ$ .

Die dadurch entstandene Schicht wies einen Wasserrandwinkel von  $> 130^\circ$  auf. Diese Schichten eignen sich insbesondere zu einer anschließenden konventionellen naßchemischen Silikonisierung mit Polydimethylsiloxan. Das Verfahren wurde in einer Niederdruckplasmapolymerisationsanlage mit einer Mikrowellenkanone und einer Druck- und Gasflußregelung durchgeführt.

In Fig. 1 ist ein FTIR-Absorptionsspektrum gezeigt. Es ist daraus ersichtlich, daß die  $C=C$ -Bindung der Vinylgruppe im Bereich 3000 bis  $3100\text{ cm}^{-1}$ , vollständig verschwunden ist, die Methylgruppen bei 2930, 2850 und  $1260\text{ cm}^{-1}$ , die der Fragmentpolymerisation zugänglich sind, weitgehend erhalten geblieben sind. Weiterhin ist noch das  $Si-O-Si$ -Gerüst bei  $1025\text{ cm}^{-1}$  und verschiedene  $Si-C$ -Bindungen im Wellenzahlbereich von  $700-900\text{ cm}^{-1}$  erkennbar.

In Fig. 2 sind zwei rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen unterschiedlicher Vergrößerung wiedergegeben. Sie zeigen, daß die Schichtbreite so weit polymerisiert ist, daß erste Partikel (Größe ca. 100 nm), die in der Gasphase gebildet werden, in die plasmapolymere Beschichtung eingebaut werden. Diese Schicht ist so dicht und haftet so gut, daß sie sich bei einer dreiwöchigen Lagerung in Leitungswasser weder ablöst, auflöst, noch das darüber liegende trockene Substrat durchnäßt wird.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung stark hydrophober Polymerschichten mittels Plasmapolymerisation dazu geeigneter Monomere unter Ausbildung dreidimensionaler Netzwerkstrukturen, dadurch gekennzeichnet, daß Monomere verarbeitet werden, die Gruppen mit geringer Affinität zu Sauerstoff enthalten und sich unter weitgehendem Strukturverlust plasmapolymerisieren lassen.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als plasmabildendes Gas monomeres Vinyltrimethylsilan eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß dem Vinyltrimethylsilan nicht polymerisierbare Gase wie z. B. Edelgas, Stickstoff oder Wasserstoff zugesetzt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasdruck oder Gasgemischdruck in dem das Niederdruckplasma erzeugt wird  $0,0013$  bis  $13,3$  mbar beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Gasdruck oder Gasgemischdruck in dem das Niederdruckplasma

erzeugt wird  $0,13$  bis  $1,33$  mbar beträgt.

6. Hydrophobe Schicht hergestellt im Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Wasserrandwinkel  $> 120^\circ$  und eine Festkörperenergie  $1\text{ mN/m}$  aufweist.

7. Hydrophobe Schicht hergestellt im Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß sie einen Wasserrandwinkel  $> 90^\circ$  und eine Festkörperenergie  $< 26\text{ mN/m}$  aufweist.

8. Substrat mit einer stark hydrophoben Polymerschicht, hergestellt im Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5.

9. Substrat nach Anspruch 8, mit einer Dicke der hydrophoben Schicht von 1 bis  $10000\text{ nm}$ .

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

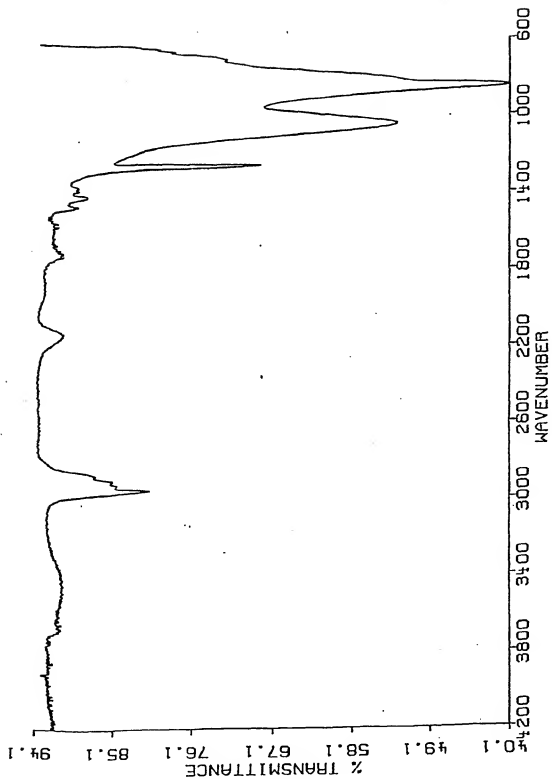


Fig. 1

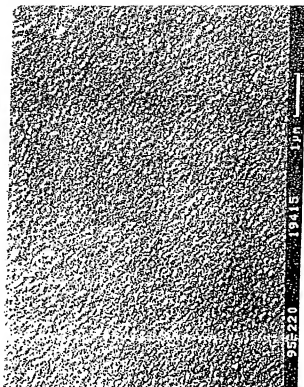
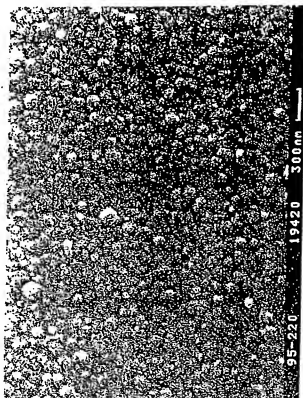


Fig. 2